



PCT/FR 2005/050087

REC'D 20 APR 2005

WIPO PCT

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 10 MARS 2005

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**DOCUMENT DE PRIORITÉ**

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa  
N° 11354\*03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 & W / 210502

REMISE DES PIÈCES DATE LIEU N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>12 février 2004</b> <b>INPI PARIS F</b> <b>04 01426</b> <b>12 FEV. 2004</b>		Réservé à l'INPI <b>1</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE CHOSSON Patricia SAINT-GOBAIN RECHERCHE 39, quai Lucien Lefranc F-93300 AUBERVILLIERS FRANCE	
Vos références pour ce dossier (facultatif) PaC4 2004015FR			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input checked="" type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie 04/01426	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b> Demande de brevet Demande de certificat d'utilité Demande divisionnaire Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		Cochez l'une des 4 cases suivantes <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> N° Date N° Date N° Date	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> FILS DE VERRE CONDUCTEURS DE L'ELECTRICITE ET STRUCTURES COMPRENANT DE TELS FILS.			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF		SAINT-GOBAIN VETROTEX FRANCE S.A.     	
Domicile ou siège Rue Code postal et ville Pays		130 rue des Follaz 73000 CHAMBERY FRANCE	
Nationalité N° de téléphone (facultatif) Adresse électronique (facultatif)		FRANÇAISE  N° de télécopie (facultatif)	
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE LIEU N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI <b>12 février 2004</b> <b>INPI PARIS F</b> <b>04 01426</b>	DB 540 W / 210502
<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>			
Nom		CHOSSON	
Prénom		Patricia	
Cabinet ou Société		SAINT-GOBAIN RECHERCHE	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		422-5/S.006	
Adresse	Rue	39, quai Lucien LeFranc	
	Code postal et ville	93 10 10 AUBERVILLIERS	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone (facultatif)		33 1 48 39 59 51	
N° de télécopie (facultatif)		33 1 48 34 66 96	
Adresse électronique (facultatif)			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG [ ] [ ] [ ] [ ] [ ]	
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) SAINT-GOBAIN RECHERCHE Liste spéciale article L422-5 Code PI Patricia CHOSSON		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

## FILS DE VERRE CONDUCTEURS DE L'ELECTRICITE ET STRUCTURES COMPRENANT DE TELS FILS

5

La présente invention concerne des fils de verre comportant un revêtement conducteur de l'électricité.

Elle concerne également la composition de revêtement conducteur de l'électricité utilisée pour revêtir lesdits fils, le procédé de fabrication de ces fils, les  
10 structures de renforcement formées à partir de ces fils et les matériaux composites incluant ces fils.

De manière classique, les fils de verre de renforcement sont élaborés par étirage mécanique de filets de verre fondu s'écoulant par gravité des multiples orifices de filières remplies de verre en fusion, pour former des filaments qui sont  
15 rassemblés en fils de base, lesquels fils sont alors collectés.

Au cours de l'étirage, et avant leur rassemblement en fils, les filaments de verre sont revêtus d'une composition d'ensimage, en général aqueuse, par passage sur un organe ensimeur.

Le rôle de l'ensimage est essentiel à double titre.

20 Lors de la fabrication des fils, il protège les filaments de l'abrasion résultant du frottement de ces derniers à grande vitesse sur les organes du procédé en agissant comme un lubrifiant. Il permet aussi d'éliminer les charges électrostatiques générées lors de ce frottement. Enfin, il donne de la cohésion au fil en assurant la liaison des filaments entre eux.

25 Lors de l'utilisation en vue de réaliser des matériaux composites, l'ensimage améliore le mouillage du verre et l'imprégnation du fil par la matrice à renforcer, et il favorise l'adhésion entre le verre et ladite matrice, conduisant ainsi à des matériaux composites à propriétés mécaniques améliorées.

30 Les fils de verre sous leurs différentes formes (fils continus, coupés ou broyés, mats, grilles, tissus, ...) sont utilisés couramment pour renforcer efficacement des matrices de nature variée, par exemple des matières thermoplastiques ou thermodurcissables et du ciment.

En général, les fils de verre sont rendus conducteurs par l'application d'un revêtement à base de particules aptes à conduire le courant électrique. Le

revêtement est obtenu en déposant sur les fils revêtus de l'ensimage les particules conductrices en dispersion ou en suspension dans un milieu aqueux, et en éliminant l'eau par chauffage à une température appropriée.

Les compositions connues pour la réalisation du revêtement précité utilisent en tant que particules conductrices du graphite, du noir de carbone ou des composés organo-métalliques susceptibles de se décomposer en métaux sous l'action de la chaleur, le cas échéant en introduisant un composé carboné apte à donner du carbone par décomposition thermique dans la composition (US-A-3 269 883) ou dans l'ensimage (US-A-3 247 020).

Dans US-A-4 090 984, on utilise une composition de revêtement semi-conducteur comprenant au moins une émulsion polyacrylate, une dispersion de noir de carbone et un agent gélifiant thixotropique. La dispersion de noir de carbone représente 20 à 40 parties pour 100 parties de la composition. Dans l'exemple 1, la teneur en noir de carbone est égale à 11,9 % en poids des matières solides contenues dans la composition.

Dans US-A-4 209 425, la composition de revêtement comprend des particules conductrices, notamment en graphite ou en carbone, au moins un tensioactif, un agent gélifiant thixotropique et éventuellement un agent de couplage organosilane et/ou un agent anti-mousse. La teneur en particules conductrices dans la composition est comprise entre 5 et 15 % en poids de matières solides de la composition.

Avec les compositions qui viennent d'être citées, la teneur en particules conductrices dans le revêtement final reste faible, conduisant de ce fait à un niveau de conductivité électrique faible.

Récemment sont apparus de nouveaux matériaux qui incorporent des fils de verre présentant des propriétés de conduction électrique élevée et pouvant de ce fait être chauffés par effet Joule. Parmi ces matériaux figurent notamment des matériaux composites à matrice organique, du type polymère thermoplastique ou thermodurcissable, ou cimentaire dans lesquels les fils précités remplissent également une fonction de renforcement.

L'amélioration de la conductivité électrique ne doit pas se faire au détriment des autres propriétés. S'agissant des matériaux composites, on doit notamment garder à l'esprit que les fils sont avant tout destinés à renforcer des matrices et par conséquent ils doivent en présenter toutes les qualités.

Notamment, le revêtement conducteur doit :

- assurer la liaison des filaments entre eux et également lier les fils de façon à obtenir des propriétés mécaniques acceptables ou améliorées lorsqu'il s'agit de matériaux composites,
- 5 - protéger les fils de verre des agressions mécaniques survenant lors de la mise en œuvre des structures de renforcement sur les chantiers,
- protéger les fils de verre de la corrosion chimique et des agressions liées à l'environnement de façon à assurer une durabilité satisfaisante, et
- 10 - assurer une bonne liaison avec la matrice polymère à renforcer, c'est-à-dire rendre compatibles les fils et la matrice.

La présente invention a pour objet des fils de verre et des structures incorporant des fils de verre pourvus d'un revêtement qui présente une conductivité électrique élevée et qui sont en outre aptes à répondre aux exigences liées au renforcement qui sont mentionnées ci-dessus.

15 L'invention a également pour objet la composition aqueuse de revêtement conducteur de l'électricité utilisée pour revêtir les fils de verre et les structures précitées.

L'invention a aussi pour objet un procédé de fabrication des fils de verre et des structures de fils de verre aptes à conduire le courant électrique.

20 L'invention a encore pour objet les matériaux composites incorporant les fils ou les structures aptes à conduire l'électricité précités.

Les fils de verre et les structures de fils de verre conformes à l'invention sont revêtus d'une composition de revêtement conducteur de l'électricité qui comprend (en % en poids de matières solides) :

- 25 - 6 à 45 % d'un agent filmogène
- 5 à 40 % d'au moins un composé choisi parmi les agents plastifiants, les agents tensioactifs et/ou les agents dispersants
- 20 à 75 % de particules conductrices de l'électricité
- 0 à 10 % d'un agent dopant
- 30 - 0 à 10 % d'un agent épaississant
- 0 à 15 % d'additifs.

Dans le contexte de l'invention, on entend par « fils de verre » aussi bien les fils de base obtenus par rassemblement sans torsion d'une multitude de filaments sous la filière et les assemblages de ces fils, notamment sous forme de stratifils, que

les fils ayant subi une opération de torsion et les assemblages de ces fils. Dans les fils de verre conformes à l'invention, les filaments sont revêtus d'une composition d'ensimage compatible notamment avec l'agent filmogène du revêtement conducteur. Le revêtement conducteur de l'électricité vient donc se superposer à l'ensimage déjà présent sur le fil ce qui fait que l'on peut assimiler l'application de ce revêtement à une opération d'enduction.

Toujours dans ce même contexte, par « structures de fils », on entend des structures obtenues par assemblage de fils entrelacés, par exemple des tissus, ou non entrelacés, par exemple des non-tissés sous forme de mat ou de voile de fils continus, et des grilles.

L'agent filmogène conforme à l'invention joue plusieurs rôles : il confère la cohésion mécanique au revêtement en faisant adhérer les particules conductrices au fil de verre et en assurant la liaison de ces particules entre elles, le cas échéant avec la matière à renforcer ; il contribue à lier les filaments les uns aux autres ; enfin il protège les fils contre les endommagements mécaniques et les agressions chimiques et environnementales.

L'agent filmogène est généralement un polymère, de préférence à caractère élastomérique de manière à donner de la souplesse aux fils. Les fils souples s'avèrent particulièrement avantageux pour la réalisation de structures pouvant être collectées sous forme d'enroulement et hautement « conformables » c'est-à-dire qui sont aptes à épouser de manière quasi-parfaite les formes les plus diverses.

L'agent filmogène peut par exemple être choisi parmi les polyvinylpyrrolidones, les polyalcools vinyliques, les polyacryliques (homopolymères ou copolymères), les polymères styréniques, par exemple du type styrène-butadiène (SBR), les polychlorures de vinyle (en particulier sous forme de latex ou de plastisol), les polyuréthanes et les mélanges de ces polymères. De manière générale, on évite les polyoléfines thermoplastiques du fait de leur caractère d'isolant électrique et de leur aptitude élevée au fluage.

Le choix du polymère dépend aussi de la nature de la matrice à renforcer. S'agissant de matières cimentaires, les polyacryliques, les polymères styréniques et les polychlorures de vinyle sont préférés.

Lorsque la teneur en agent filmogène est inférieure à 6 % en poids de matières solides, la cohésion du revêtement est insuffisante. Au-dessus de 45 %, la quantité de particules conductrices à introduire est trop faible pour atteindre un



niveau de conductivité électrique satisfaisant. De préférence, la quantité d'agent filmogène dans le revêtement représente 10 à 35 % en poids des matières solides, et mieux encore 15 à 35 %.

5 L'agent plastifiant permet d'abaisser la température de transition vitreuse de l'agent filmogène jusqu'à une valeur de l'ordre de 20°C, ce qui rend le revêtement plus souple, et permet également de limiter le retrait après le traitement thermique. Les polymères obtenus par copolymérisation de butadiène et d'un monomère acrylique sont préférés.

10 La quantité d'agent plastifiant dans le revêtement représente en général 0 à 15 % en poids des matières solides, et de préférence 3 à 10 %.

Les agents tensioactifs améliorent la suspension et la dispersion des particules conductrices et favorisent la compatibilité entre les autres constituants et l'eau. De manière à éviter les problèmes de stabilité de la composition de revêtement et de dispersion inhomogène des particules, on préfère utiliser des tensioactifs cationiques ou non ioniques.

La quantité d'agent tensioactif dans le revêtement représente généralement 0,5 à 10 % en poids des matières solides.

Les agents dispersants aident à disperser les particules conductrices dans l'eau et réduisent leur décantation.

20 La quantité d'agent dispersant dans le revêtement représente généralement 2 à 20 % en poids des matières solides, de préférence 3 à 10 %.

Les agents plastifiants, tensioactifs et dispersants peuvent posséder une ou plusieurs des fonctions propres à chacune des catégories mentionnées précédemment. Le choix de ces agents et de la quantité à utiliser dépend de l'agent filmogène et des particules conductrices.

Ces agents peuvent notamment être choisis parmi :

➤ les composés organiques, notamment

- les composés polyalkoxylés, aliphatiques ou aromatiques, éventuellement halogénés tels que les alkylphénols éthoxylés/propoxylés, de préférence renfermant 1 à 30 groupes oxyde d'éthylène et 0 à 15 groupes oxyde de propylène, les bisphénols éthoxylés/propoxylés, de préférence renfermant 1 à 40 groupes oxyde d'éthylène et 0 à 20 groupes oxyde de propylène, les alcools gras éthoxylés/propoxylés, de préférence dont la chaîne alkyle comprend 8 à 20 atomes de carbone et renfermant 2 à 50 groupes oxyde

d'éthylène et jusqu'à 20 groupes oxyde de propylène. Ces composés polyalkoxylés peuvent être des copolymères blocs ou statistiques,

- les esters d'acide gras polyalkoxylés, par exemple de polyéthylèneglycol, de préférence dont la chaîne alkyle comprend 8 à 20 atomes de carbone et renfermant 2 à 50 groupes oxyde d'éthylène et jusqu'à 20 groupes oxyde de propylène,
- les composés aminés, par exemple les amines, éventuellement alcoxylées, les oxydes d'amine, les alkylamides, les succinates et les taurates de sodium, de potassium ou d'ammonium, les dérivés de sucres notamment du sorbitan, les alkylsulfates et les alkylphosphates de sodium, de potassium ou d'ammonium.

➤ les composés inorganiques, par exemple les dérivés de la silice, ces composés pouvant être utilisés seuls ou en mélange avec les composés organiques précités.

Si la quantité totale en agents plastifiants, tensioactifs et dispersants est inférieure à 5 %, on constate une mauvaise dispersion des particules conductrices (présence d'agréats) et/ou une séparation de phase. Lorsque la teneur excède 40 %, les performances mécaniques sont fortement dégradées.

Les particules conductrices de l'électricité permettent de conférer la conductivité électrique aux fils de verre. Conformément à l'invention, ce sont des particules à base de carbone, notamment des particules de graphite et/ou de noir de carbone.

L'origine du graphite, naturelle ou synthétique, n'a pas d'incidence sur la conductivité électrique. On peut donc utiliser indifféremment l'un ou l'autre type de graphite, seul ou en mélange.

Les particules peuvent avoir une forme quelconque, par exemple sphérique, d'écaille ou d'aiguille. Néanmoins, on a constaté que la conductivité électrique d'un mélange de particules de formes différentes est améliorée par rapport à une même quantité de particules de forme identique. De préférence, 30 à 60 % des particules conductrices ont un rapport d'aspect (défini par le rapport de la plus grande dimension à la plus petite) élevé, de préférence variant de 5 à 20, notamment de l'ordre de 10, et de manière avantageuse au moins 15 % des particules se présentent sous la forme d'écaille ou d'aiguilles.

De même que la forme, la taille des particules est un paramètre important au regard de la conductivité électrique. En règle générale, la taille des particules prise dans leur plus grande dimension n'excède pas 250  $\mu\text{m}$ , de préférence 100  $\mu\text{m}$ .

De manière avantageuse, on associe aux particules précitées, généralement en graphite, une poudre de noir de carbone conducteur du courant électrique, de granulométrie égale, ou inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , de préférence présentant une taille moyenne comprise entre 50 et 100 nm. Les particules de noir de carbone, du fait de leur faible taille permettent de créer des points de contact entre les particules de graphite, ce qui permet d'améliorer encore la conductivité électrique.

De manière préférée, la composition de revêtement conducteur comprend (en % en poids de matières solides) :

- 2,5 à 45 %, et mieux encore 15 à 40 %, de particules de graphite ayant une taille comprise entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ , au moins 5 % en poids de ces particules se présentant sous la forme d'écailles ou d'aiguilles de rapport d'aspect supérieur ou égal à 5
- 0 à 45 %, de préférence 5 à 25 % de particules de graphite de taille inférieure à 10  $\mu\text{m}$ , de préférence ayant une taille moyenne de l'ordre de 4  $\mu\text{m}$ ,
- 2,5 à 45 %, de préférence 15 à 40 % de particules de noir de carbone ayant une taille inférieure à 1  $\mu\text{m}$ .

Comme déjà indiqué, la quantité de particules conductrices représente 20 à 75 % du poids des matières solides du revêtement. Si la teneur est inférieure à 20 %, il n'y a pas de conduction électrique car le seuil de percolation n'est pas atteint. Lorsque la teneur dépasse 75 %, une partie des particules n'adhère plus au fil de verre.

L'agent dopant permet d'augmenter la conductivité en apportant des électrons libres ou en favorisant la délocalisation des électrons.

L'agent dopant est choisi parmi les sels organiques tels que le crotonate d'ammonium, le dodécylsulfate de lithium et l'acétylacétonate de cuivre, ou les sels minéraux tels que le polyphosphate d'ammonium, le chlorure de titane ou le chlorure de zinc. De préférence, on utilise le crotonate d'ammonium.

De manière avantageuse, l'agent dopant représente moins de 5 % du poids de matières solides du revêtement. Néanmoins, du fait que le gain de conductivité reste faible par rapport à la quantité introduite et que des problèmes de résistance au

vieillessement peuvent survenir, on préfère limiter la teneur en agent dopant à 1 %. Dans la majorité des cas, aucun agent dopant n'est ajouté.

L'agent épaississant permet d'ajuster la viscosité de la composition de revêtement aux conditions d'application sur le fil en stabilisant la dispersion des particules de façon à éviter qu'elles ne décantent, permettant ainsi le dépôt de la quantité désirée sur le fil.

L'agent épaississant est choisi parmi les composés fortement hydrophiles, tels que les carboxyméthylcelluloses, les gommes, par exemple de guar ou de xanthane, les alginates, les polyacryliques, les polyamides et les mélanges de ces composés.

La quantité d'épaississant, lorsqu'il est utilisé, varie en fonction de la nature du composé (du grade dans le cas des carboxyméthylcelluloses).

De préférence, la teneur en agent épaississant est inférieure à 10 % en poids des matières solides du revêtement.

Le revêtement conducteur peut encore comprendre les additifs habituels pour fils de verre, notamment des promoteurs d'adhésion permettant d'améliorer le couplage entre le verre et la matière à renforcer tels que des silanes, des agents lubrifiants tels que des huiles minérales et des esters gras, par exemple le palmitate d'isopropyle, le stéarate de butyle ou les alkylphtalates, des agents complexants, tels que les dérivés de l'EDTA ou de l'acide gallique.

De préférence, la quantité totale en additifs est inférieure à 10 % en poids des matières solides du revêtement.

La composition de revêtement conducteur apte à revêtir les fils de verre conformes à l'invention comprend des constituants cités précédemment et de l'eau.

La teneur en eau dans la composition de revêtement dépend des conditions d'application, notamment de la viscosité et de la teneur en particules conductrices à déposer. En règle générale, la quantité d'eau est déterminée de manière à obtenir une viscosité comprise entre 1000 et 40000 mPa.s, de préférence 2000 et 20000 mPa.s et mieux encore est inférieure à 10000 mPa.s.

La préparation de la composition se fait de manière conventionnelle, par introduction des différents constituants dans le milieu aqueux, de préférence individuellement, sous une agitation suffisante pour maintenir les particules conductrices en dispersion ou en suspension.

Lorsqu'un agent épaississant est utilisé, il est introduit en premier sous la forme d'une solution aqueuse, de préférence chauffée à environ 80°C afin d'avoir une meilleure dissolution.

5 En général, la composition de revêtement est utilisée presque immédiatement après avoir été préparée, mais on peut encore l'utiliser après une période de conservation d'environ six mois à une température de 20 à 25°C. Le cas échéant, une agitation vigoureuse permet de disperser à nouveau les particules qui ont décanté sans que cela affecte les qualités de la composition.

10 Conformément à l'invention, le procédé de fabrication des fils de verre et des structures de fils revêtus du revêtement conducteur de l'électricité comprend les étapes consistant à :

- revêtir des fils de verre ou des structures de fils de verre de la composition de revêtement conducteur précitée, et
  - chauffer lesdits fils ou lesdites structures ainsi revêtus à une température
- 15 suffisante pour éliminer l'eau et consolider le revêtement conducteur.

L'application de la composition est effectuée sur des fils de verre à différents stades du procédé après fibrage, de préférence sur des fils provenant d'enroulements, par exemple des stratifils, ou sur des structures dans lesquelles les fils sont assemblés de diverses manières : par superposition de fils continus

20 disposés de manière aléatoire (mat ou voile) ou ordonnée (grille) ou par tissage avec entrelacement des fils.

Selon un mode de réalisation préféré, le revêtement du fil ou de la structure de fils est effectué par immersion dans un bain de la composition de revêtement conducteur. Dans le bain, le fil ou la structure passe dans un dispositif permettant de

25 contrôler la quantité de composition de revêtement à déposer.

Dans le cas de fils, le dispositif peut être une filière disposée dans le bain, de préférence conique dont l'angle du cône est défini de telle sorte que le fil pénétrant par l'ouverture de plus grande dimension puisse être revêtu par la composition de manière uniforme sur l'ensemble de sa surface.

30 S'agissant de structures de fils, le dispositif peut être un foulard, du type utilisé dans l'industrie textile, disposé à la sortie du bain.

Eventuellement, avant de passer au travers de la filière ou sur le foulard, le fil ou la structure peut passer sur un dispositif visant à « ouvrir » les fils et permettre une meilleure imprégnation des filaments. Ce dispositif peut être constitué d'une ou

plusieurs séries de barres formant embarrages lorsqu'il s'agit de traiter le fil ou d'une série de rouleaux pour le traitement de structures de fils.

5 A la sortie du bain, le fil ou la structure est traité thermiquement pour éliminer l'eau et consolider le revêtement. En règle générale, la température de traitement est supérieure à environ 105°C et inférieure à environ 220°C, de préférence inférieure à 160°C. Pour prévenir le cloquage (en anglais « blistering ») du revêtement provoqué par une élimination rapide de l'eau, on préfère chauffer le fil ou la structure à une température proche de la température minimale indiquée, au besoin en augmentant la durée de traitement, ou effectuer le traitement en continu sur toute la gamme de 10 température par paliers successifs ou avec un gradient de température. De préférence, la température maximale reste inférieure à environ 130°C.

On peut pour cela utiliser tout dispositif de chauffage approprié, par exemple un four à infrarouge, ou un dispositif permettant de chauffer le fil ou la structure par contact, par exemple un dispositif constitué d'un ou plusieurs tambours rotatifs 15 chauffants.

La température et la durée du traitement sont choisis en fonction du type de dispositif utilisé de manière à obtenir un revêtement consolidé. A titre indicatif, le traitement dans un four peut être réalisé de manière satisfaisante à une température de l'ordre de 105°C pendant une durée qui n'excède généralement pas 3 heures.

20 Après le traitement thermique, le fil de verre est collecté, par exemple sous forme d'enroulements, ou bien il est déposé sur un support récepteur en translation pour former un mat.

Le fil de verre et la structure de fils conformes à l'invention se caractérisent par le fait qu'ils sont dotés de propriétés de conduction électrique tout en ayant les 25 qualités propres à assurer une fonction de renforcement. Le fil et la structure ont ceci de remarquable que la quantité de revêtement conducteur peut représenter jusqu'à 200 % de leur poids total, plus généralement de l'ordre de 20 à 60 %, et que cette teneur relativement élevée en particules conductrices leur confèrent un niveau de performances tout à fait intéressant. Une appréciation de ce niveau est donnée par la 30 valeur de la résistivité électrique volumique (égale à l'inverse de la conductivité électrique volumique) qui fait référence dans le domaine des fils conducteurs. La résistivité électrique volumique du fil selon l'invention est inférieure à 1000  $\Omega \cdot \text{cm}$ , de préférence 100  $\Omega \cdot \text{cm}$ , avantageusement 10  $\Omega \cdot \text{cm}$  et mieux encore 1  $\Omega \cdot \text{cm}$ . Les fils et les structures présentant une résistivité électrique volumique variant de 10 à 100

$\Omega \cdot \text{cm}$  peuvent être utilisés pour le chauffage par effet Joule. Ceux dont ladite résistivité est inférieure ou égale à  $1 \Omega \cdot \text{cm}$  sont plus particulièrement adaptés au blindage électrostatique.

5 Le fil conducteur et les fils entrant dans la constitution de la structure conforme à l'invention peuvent être en verre de toute sorte, par exemple E, C, R et AR. Le verre E est préféré.

10 Le diamètre des filaments de verre constituant les fils peut varier dans une large mesure, par exemple de 5 à  $30 \mu\text{m}$ . De la même manière, de larges variations peuvent survenir dans la masse linéique du fil qui peut aller de 68 à 2400 tex selon les applications visées.

15 Le fil de verre conducteur et les structures conductrices conformes à l'invention peuvent être utilisés pour renforcer diverses matières et former ainsi des matériaux composites conducteurs aptes notamment être chauffés par effet Joule. Comme cela a déjà été dit, de tels matériaux peuvent être utilisés pour le chauffage de bâtiments, le dégivrage de routes, de ponts ou de pistes d'atterrissage.

Les structures peuvent, en tant que telles, servir d'éléments de chauffage ou de blindage électromagnétique appliqués à la surface ou intégrés dans les parois murales ou le sol.

20 Les exemples donnés ci-après permettent d'illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

Dans ces exemples, on utilise les méthodes suivantes :

25 ➤ La perte au feu est mesurée de la manière suivante : dans un creuset en porcelaine (masse  $M_1$ ), on introduit une quantité déterminée (environ 1 gramme) de fils coupés. Le creuset est chauffé dans un four à  $105^\circ\text{C}$  pendant 1 heure pour évaporer l'eau adsorbée. A la sortie du four et après refroidissement, le creuset est pesé (masse  $M_2$ ), puis chauffé dans un four à  $700^\circ\text{C}$  pendant 5 heures. On pèse le creuset à la sortie du four après refroidissement dans des conditions anhydres (masse  $M_3$ ).

La perte au feu est égale à :  $M_2 - M_3 / M_2 - M_1$ .

30 ➤ La contrainte à la rupture en traction des fils est mesurée dans les conditions suivantes.

Les extrémités d'une mèche d'un fil de base de 2000 tex, d'une longueur de 240 mm, sont placées entre des mors plats garnis de Vulcolan® sur une distance de

70 mm. La mèche est étirée à la vitesse de 100 mm/min jusqu'à la rupture. La contrainte est exprimée en MPa.

➤ La résistivité est obtenue par le calcul à partir de la relation :

$$\rho = R \times S / l$$

- 5 dans laquelle  $\rho$  est la résistivité, en  $\Omega \cdot \text{cm}$   
 $R$  est la résistance, en  $\Omega$   
 $S$  est la section du fil, en  $\text{cm}^2$   
 $l$  est la longueur de la fibre, en cm.

10 La résistance  $R$  est mesurée au moyen d'un ohm-mètre, la distance entre les deux électrodes étant de 20 cm.

### **EXEMPLE 1**

#### **a) préparation de la composition de revêtement**

On prépare une composition comprenant (en % en poids de matières solides) :

15	- agent filmogène : polyvinylpyrrolidone <sup>(1)</sup>	20
	- agent épaississant : carboxyméthylcellulose <sup>(2)</sup>	2
	- plastifiants :	
	• bisphénol A bis(polyéthylèneglycol)éther <sup>(3)</sup>	16,5
20	• octylphénoxy poly(éthylènoxy)éthanol <sup>(4)</sup>	8,5
	- dispersant cationique <sup>(5)</sup>	3
	- particules conductrices	
	• poudre de graphite naturel <sup>(6)</sup>	30
	(taille moyenne des particules : 3 $\mu\text{m}$ )	
25	• graphite synthétique expansé <sup>(7)</sup> sous forme d'écailles	10
	(taille des particules : 10-50 $\mu\text{m}$ )	
	• poudre de graphite naturel <sup>(8)</sup>	10
	(taille moyenne des particules : 5 $\mu\text{m}$ )	

30 La composition est préparée par ajout des constituants dans un récipient contenant de l'eau à 80°C, maintenue sous agitation vigoureuse, l'agent épaississant étant introduit en premier et les particules conductrices en dernier.

La viscosité de la composition est égale à 3800 mPa.s à 20°C.

#### **b) obtention du fil de verre**



Un fil de verre composé de 4000 filaments de 15,8  $\mu\text{m}$  de diamètre (masse linéique : 2000 tex) déroulé à partir d'un stratifil est immergé dans un bain de la composition obtenue sous a). Le fil pénètre dans le bain par un guide-fil à la vitesse de 2,5 m/min, passe ensuite au travers d'une filière conique (petit diamètre : 2,2 mm) et à la sortie du bain il est enroulé sur un cadre tournant autour d'un axe. Le cadre est placé dans un four chauffé à 105°C pendant 3 heures.

Le fil présente les caractéristiques suivantes :

- Perte au feu : 21,0 %
- Résistivité : 7,8  $\Omega\cdot\text{cm}$  (écart-type : 2,3)
- Contrainte de rupture en traction : 863 MPa (écart-type : 23)

### EXEMPLE 2

On procède dans les conditions de l'exemple 1, la composition de revêtement conducteur comprenant (en % en poids de matières solides) :

15	- agent filmogène : polyvinylpyrrolidone <sup>(1)</sup>	20
	- agent épaississant : carboxyméthylcellulose <sup>(2)</sup>	2
	- plastifiants :	
	• bisphénol A bis(polyéthylèneglycol)éther <sup>(3)</sup>	16
	• octylphénoxy poly(éthylénoxy)éthanol <sup>(4)</sup>	7
20	- dispersant cationique <sup>(5)</sup>	5
	- particules conductrices	
	• poudre de graphite naturel <sup>(6)</sup>	25
	(taille moyenne des particules : 3 $\mu\text{m}$ )	
	• graphite synthétique expansé <sup>(7)</sup> sous forme d'écailles	15
	(taille des particules : 10-50 $\mu\text{m}$ )	
25	• poudre de graphite synthétique <sup>(9)</sup>	10
	(taille moyenne des particules : 10 $\mu\text{m}$ )	

La viscosité de la composition est égale à 5400 mPa.s à 20°C.

Le fil présente une perte au feu égale à 20,0 %.

Les mesures de la résistivité et la contrainte de rupture en traction du fil avant et après vieillissement accéléré sont les suivantes (l'écart-type est donné entre parenthèses) :

Temps (jour)	t = 0	t = 1	t = 14
Résistivité ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	1,55 (0,4)	1,7 (0,2)	1,8 (0,2)

Contrainte de rupture

en traction (MPa)

1130 (62)

1044 (50)

950 (78)

Après 14 jours de vieillissement, la résistivité est sensiblement inchangée, et la contrainte de rupture en traction est égale à 84 % de sa valeur initiale.

#### 5 EXEMPLES 3 ET 4

Ces exemples illustrent l'effet de quantité de particules conductrices de rapport d'aspect élevé sur la résistivité.

On procède dans les conditions de l'exemple 1, modifié en ce que l'on utilise les compositions suivantes (en % en poids de matières solides) :

10	- agent filmogène : polyvinylpyrrolidone <sup>(1)</sup>	20,0	
	- agent épaississant : carboxyméthylcellulose <sup>(2)</sup>	2,00	
	- plastifiants :		
	• bisphénol A bis(polyéthylèneglycol)éther <sup>(3)</sup>	10,25	
	• octylphénoxy poly(éthylènoxy)éthanol <sup>(4)</sup>	10,25	
15	- dispersant cationique <sup>(5)</sup>	7,50	
	- particules conductrices		
		Ex. 3	Ex. 4
	• graphite <sup>(10)</sup> sous forme d'écailles	2,5	15,0
20	(taille des particules : 10-50 µm)		
	• poudre de graphite synthétique <sup>(9)</sup>	47,5	35,0
	(taille moyenne des particules : 10 µm)		

La viscosité des compositions est égale à 4900 mPa.s et 5400 mPa.s à 20°C, respectivement.

25 Les fils obtenus présentent les caractéristiques suivantes (l'écart-type est donné entre parenthèses) :

		Ex. 3	Ex. 4
	Perte au feu (%)	20,4	19,8
	Résistivité (Ω.cm)	2,9 (0,8)	2,3 (0,3)
30	Contrainte de rupture en traction (MPa)	1320 (115)	1348 (58)

On constate qu'une augmentation de la proportion relative en particules sous forme d'écailles, à quantité totale équivalente en particules, permet de réduire la résistivité et donc d'accroître la conductivité électrique.

#### EXEMPLE 5

On procède dans les conditions de l'exemple 1, modifié en ce que le fil est composé de 800 filaments de 13,6  $\mu\text{m}$  de diamètre (masse linéique : 300 tex), que le petit diamètre de la filière est égal à 1,2 mm et que la composition de revêtement conducteur comprend (en % en poids de matières solides) :

5	- agent filmogène : polyvinylpyrrolidone <sup>(1)</sup>	20,0
	- agent épaississant : carboxyméthylcellulose <sup>(2)</sup>	2,0
	- plastifiants :	
	• bisphénol A bis(polyéthylèneglycol)éther <sup>(3)</sup>	17,0
	• octylphénoxy poly(éthylénoxy)éthanol <sup>(4)</sup>	6,0
10	- dispersant non ionique <sup>(11)</sup>	5,0
	- particules conductrices	
	• graphite synthétique expansé <sup>(7)</sup> sous forme d'écailles (taille des particules : 10-50 $\mu\text{m}$ )	25,0
	• poudre de noir de carbone <sup>(12)</sup>	25,0
15	(taille moyenne des particules : 50 nm)	

La viscosité de la composition est égale à 4800 mPa.s à 20°C.

Le fil présente les caractéristiques suivantes (l'écart-type est donné entre parenthèses) :

	➤ Perte au feu : 14,4 %	
20	➤ Résistivité : 0,3 $\Omega\cdot\text{cm}$ (0,04); identique après 15 semaines de stockage à 20°C.	
	➤ Contrainte de rupture en traction : 1361 (93) MPa.	

#### **EXEMPLE 6**

On procède dans les conditions de l'exemple 1, la composition de revêtement conducteur comprenant (en % en poids de matières solides) :

25	- agents filmogènes	
	• polymère acrylique <sup>(13)</sup>	33,8
	• copolymère acrylique <sup>(14)</sup>	10,0
	- tensio-actifs :	
30	• 2,4,7,9-tétraméthyl-5-décyn-4,7-diol <sup>(15)</sup>	0,2
	• alcool C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> 10 OE <sup>(16)</sup>	1,0
	- dispersant non ionique <sup>(11)</sup>	5,0
	- particules conductrices	
	• graphite synthétique expansé <sup>(7)</sup> sous forme d'écailles	20,0

16

(taille des particules : 10-50  $\mu\text{m}$ )

- poudre de graphite synthétique<sup>(17)</sup> 10,0

(taille des particules : 1-10  $\mu\text{m}$ )

- poudre de noir de carbone<sup>(12)</sup> 20,0

5 (taille moyenne des particules : 50 nm)

La viscosité de la composition est égale à 590 mPa.s à 20°C.

Le fil présente une perte au feu égale à 42,1 %.

La résistivité et la contrainte de rupture en traction du fil avant et après vieillissement accéléré sont données ci-après (l'écart-type figure entre parenthèses) :

10

Temps (jour)	t = 0	t = 1	t = 3
Résistivité ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	0,18 (0,01)	0,18 (0,03)	0,18 (0,01)
Contrainte de rupture en traction (MPa)	1876 (115)	1695 (78)	1565 (43)

15

Temps (jour)	t = 7	t = 14
Résistivité ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	0,17 (0,02)	0,15 (0,01)
Contrainte de rupture en traction (MPa)	1503 (158)	1697 (38)

20

La résistance des fils dans les conditions de vieillissement accéléré est excellente : le niveau de performance élevé, notamment de la contrainte de rupture en traction, est maintenu dans le temps.

**EXEMPLE 7**

On procède dans les conditions de l'exemple 1, la composition de revêtement conducteur comprenant (en % en poids de matières solides) :

25

- agents filmogènes
  - polymère acrylique<sup>(13)</sup> 38,9
  - copolymère acrylique<sup>(14)</sup> 11,5

- tensio-actifs :

- 2,4,7,9-tétraméthyl-5-décyn-4,7-diol<sup>(15)</sup> 0,2

30

- alcool C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> 10 OE<sup>(16)</sup> 1,0

- dispersant non ionique<sup>(11)</sup> 4,4-

particules conductrices

- graphite synthétique expansé<sup>(7)</sup> sous forme d'écailles 22,0

17

(taille des particules : 10-50  $\mu\text{m}$ )

- poudre de noir de carbone<sup>(12)</sup>

22,0

(taille moyenne des particules : 50 nm)

La viscosité de la composition est égale à 1820 mPa.s à 20°C.

5

Le fil présente les caractéristiques suivantes :

➤ Perte au feu : 39,8 %

➤ Résistivité

t = 0 jour : 0,17  $\Omega\cdot\text{cm}$  (écart-type : 0,01)t = 14 jours : 0,16  $\Omega\cdot\text{cm}$  (écart-type : 0,03)

10

➤ Contrainte de rupture en traction

t = 0 jour : 1864 MPa (écart-type : 50)

t = 14 jours : 1648 MPa (écart-type : 72)

**EXEMPLE 8**

On procède dans les conditions de l'exemple 1, la composition de revêtement conducteur comprenant (en % en poids de matières solides) :

15

- agents filmogènes :

- polymère acrylique<sup>(13)</sup>

23,8

- copolymère acrylique<sup>(14)</sup>

20,0

- plastifiants/tensio-actifs :

20

- tensioactif non ionique<sup>(15)</sup>

0,2

- alcool gras éthoxylé<sup>(16)</sup>

1,0

- dispersant cationique<sup>(5)</sup>

5,0

- particules conductrices

- graphite synthétique expansé<sup>(10)</sup> sous forme d'écailles

20,0

25

(taille des particules : 10-50  $\mu\text{m}$ )

- poudre de graphite synthétique<sup>(17)</sup>

10,0

(taille des particules : 1-10  $\mu\text{m}$ )

- poudre de noir de carbone<sup>(12)</sup>

20,0

(taille des particules : 50  $\mu\text{m}$ )

30

La viscosité de la composition est égale à 190 mPa.s à 20°C.

Le fil présente les caractéristiques suivantes :

➤ Perte au feu : 39,51 %

➤ Résistivité : 0,17  $\Omega\cdot\text{cm}$ 

➤ Contrainte de rupture en traction : 1673,3 MPa

- 
- (1) Commercialisé sous la référence « LUVISKOL® K 90 » par la Société BASF
- (2) Commercialisé sous la référence « BLANOSE® 7 MC » par la Société AQUALON
- (3) Commercialisé sous la référence « SIMULSOL® BPPE » par la Société SEPPIC
- (4) Commercialisé sous la référence « ANTAROX® CA 630 » par la Société RHODIA HPCII
- 5 (5) Commercialisé sous la référence « SOLSPERSE® 20000 » par la Société AVECIA
- (6) Commercialisé sous la référence « GK UF2 96/97 » par la Société KROPFMÜLH
- (7) Commercialisé sous la référence « GRAFPOWDER® TG 407 » par la Société UCAR
- (8) Commercialisé sous la référence « GK UF4 96/97 » par la Société KROPFMÜLH
- (9) Commercialisé sous la référence « SPF 16 » par la Société UCAR
- 10 (10) Commercialisé sous la référence « GRAFPOWDER® TG 406 » par la Société UCAR
- (11) Commercialisé sous la référence « SOLSPERSE® 27000 » par la Société AVECIA
- (12) Commercialisé sous la référence « VULCAN® XC 72R » par la Société CABOT S.A.
- (13) Commercialisé sous la référence « LATEX 651 » par la Société UCAR
- (14) Commercialisé sous la référence « CARBOSET 514 W » par la Société NOVEON
- 15 (15) Commercialisé sous la référence « SURFYNOL 104-PA » par la Société AIR PRODUCTS
- (16) Commercialisé sous la référence « SIMULSOL P10 » par la Société SEPPIC
- (17) Commercialisé sous la référence « SPF 17 » par la Société UCAR

**REVENDEICATIONS**

1. Fil de verre ou structure de fils de verre revêtu d'une composition de revêtement conducteur de l'électricité qui comprend (en % en poids de matières  
5 solides) :

- 6 à 45 % d'un agent filmogène
- 5 à 40 % d'au moins un composé choisi parmi les agents plastifiants, les agents tensioactifs et/ou les agents dispersants
- 20 à 75 % de particules conductrices de l'électricité
- 10 - 0 à 10 % d'un agent dopant
- 0 à 10 % d'un agent épaississant
- 0 à 15 % d'additifs.

2. Fil ou structure selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent filmogène est un polymère, de préférence à caractère élastomérique.

15 3. Fil ou structure selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'agent filmogène est choisi parmi les polyvinylpyrrolidones, les polyalcools vinyliques, les polyacryliques, les polymères styréniques, les polychlorures de vinyle, les polyuréthanes et les mélanges de ces polymères.

20 4. Fil ou structure selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'agent plastifiant, tensioactif et/ou dispersant est choisi parmi les composés polyalkoxylés, aliphatiques ou aromatiques, éventuellement halogénés, les esters d'acide gras polyalkoxylés, les composés aminés, les dérivés de la silice et les mélanges de ces composés.

25 5. Fil ou structure selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les particules conductrices sont à base de carbone, notamment sont des particules de graphite et/ou de noir de carbone..

6. Fil ou structure selon la revendication 5 caractérisé en ce que la taille des particules n'excède pas 250  $\mu\text{m}$ , de préférence 100  $\mu\text{m}$ .

30 7. Fil ou structure selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que 30 à 60 % des particules ont un rapport d'aspect qui varie de 5 à 20.

8. Fil ou structure selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'au moins 15 % des particules ont une forme d'écaille ou d'aiguille.

9. Composition aqueuse de revêtement conducteur de l'électricité pour fil de verre ou structure de fils de verre, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- 6 à 45 % d'un agent filmogène
- 5 à 40 % d'au moins un composé choisi parmi les agents plastifiants, les agents tensioactifs et/ou les agents dispersants
- 20 à 75 % de particules conductrices de l'électricité
- 5 - 0 à 10 % d'un agent dopant
- 0 à 10 % d'un agent épaississant
- 0 à 15 % d'additifs.

10 **10.** Composition selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'elle présente une viscosité comprise entre 1000 et 40000 mPa.s, de préférence 2000 et 20000 mPa.s et mieux encore inférieure à 10000 mPa.s.

**11.** Composition selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'elle comprend :

- 15 - 2,5 à 45 %, et mieux encore 15 à 40 %, de particules de graphite ayant une taille comprise entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ , au moins 5 % en poids de ces particules se présentant sous la forme d'écailles ou d'aiguilles de rapport d'aspect supérieur ou égal à 5
- 0 à 45 %, de préférence 5 à 25 % de particules de graphite de taille inférieure à 10  $\mu\text{m}$ , de préférence ayant une taille moyenne de l'ordre de 4  $\mu\text{m}$ ,
- 20 - 2,5 à 45 %, de préférence 15 à 40 % de particules de noir de carbone ayant une taille inférieure à 1  $\mu\text{m}$ .

**12.** Procédé de préparation d'un fil de verre ou d'une structure de fils de verre selon l'une des revendications 1 à 8 qui comprend les étapes consistant à

- 25 - revêtir un fil de verre ou une structure de fils de verre de la composition de revêtement conducteur selon l'une des revendications à 11, et
- chauffer ledit fil ou ladite structure revêtu à une température suffisante pour éliminer l'eau et consolider le revêtement conducteur.

**13.** Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que revêtement est effectué par immersion dans un bain de la composition de revêtement conducteur.

30 **14.** Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que le chauffage est effectué à une température supérieure à environ 105°C et inférieure à environ 220°C, de préférence inférieure à environ 160°C.

**15.** Structure de renforcement conductrice du courant électrique selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'un



- 6 à 45 % d'un agent filmogène
- 5 à 40 % d'au moins un composé choisi parmi les agents plastifiants, les agents tensioactifs et/ou les agents dispersants
- 20 à 75 % de particules conductrices de l'électricité
- 0 à 10 % d'un agent dopant
- 0 à 10 % d'un agent épaississant
- 0 à 15 % d'additifs.

5

10

**10.** Composition selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'elle présente une viscosité comprise entre 1000 et 40000 mPa.s, de préférence 2000 et 20000 mPa.s et mieux encore inférieure à 10000 mPa.s.

**11.** Composition selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'elle comprend :

15

- 2,5 à 45 %, et mieux encore 15 à 40 %, de particules de graphite ayant une taille comprise entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ , au moins 5 % en poids de ces particules se présentant sous la forme d'écailles ou d'aiguilles de rapport d'aspect supérieur ou égal à 5
- 0 à 45 %, de préférence 5 à 25 % de particules de graphite de taille inférieure à 10  $\mu\text{m}$ , de préférence ayant une taille moyenne de l'ordre de 4  $\mu\text{m}$ ,
- 2,5 à 45 %, de préférence 15 à 40 % de particules de noir de carbone ayant une taille inférieure à 1  $\mu\text{m}$ .

20

**12.** Procédé de préparation d'un fil de verre ou d'une structure de fils de verre selon l'une des revendications 1 à 8 qui comprend les étapes consistant à

25

- revêtir un fil de verre ou une structure de fils de verre de la composition de revêtement conducteur selon l'une des revendications 1 à 11, et
- chauffer ledit fil ou ladite structure revêtu à une température suffisante pour éliminer l'eau et consolider le revêtement conducteur.

**13.** Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que revêtement est effectué par immersion dans un bain de la composition de revêtement conducteur.

30

**14.** Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que le chauffage est effectué à une température supérieure à environ 105°C et inférieure à environ 220°C, de préférence inférieure à environ 160°C.

**15.** Structure de renforcement conductrice du courant électrique selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'un



assemblage de fil entrelacés, par exemple un tissu, ou non entrelacés, par exemple un non tissé tel qu'un mat ou un voile de fils continu, ou une grille.

16. Matériau composite comprenant une matrice renforcée par des fils de verre ou une structure de fils de verre selon l'une des revendications 1 à 8.

5 17. Matériau selon la revendication 16, caractérisé en ce que la matrice est un polymère thermoplastique ou thermodurcissable, ou une matière cimentaire.

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235\*02

## DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		PaC42004015 FR	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0401426	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)			
FILS DE VERRE CONDUCTEURS DE L'ELECTRICITE ET STRUCTURES COMPRENANT DE TELS FILS.			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>			
SAINT-GOBAIN VETROTEX FRANCE S.A. 130 Avenue des Follaz F-73000 CHAMBERY FRANCE			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		MOIREAUX	
Prénoms		Patrick	
Adresse	Rue	Vernay	
	Code postal et ville	73190	CURIENNE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		CEUGNIET	
Prénoms		Claire	
Adresse	Rue	27 rue des Alexandres	
	Code postal et ville	38080	SAINT MARCEL BEL ACCUEIL
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)			
 Patricia CHOSSON Pouvoir N°422-5/S.006			

PCT/FR2005/050087

